

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-104209  
 (43)Date of publication of application : 09.08.1980

(51)Int.Cl.

A61K 7/11

(21)Application number : 54-012380

(71)Applicant : MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 06.02.1979

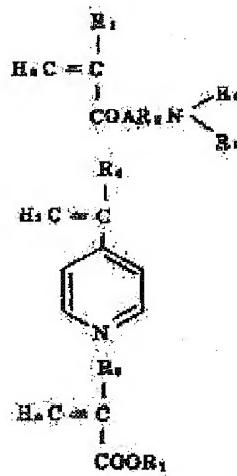
(72)Inventor : HAYAMA KAZUHIDE  
NARASAKI KANJI

## (54) RESIN COMPOSITION FOR HAIRDRESSING

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** A resin composition for hairdressing that contains a copolymer obtained by copolymerization of specific polymerizable vinyl monomers, treating the copolymer with a salt of halogenated acetic acid and removing the precipitate formed, thus being suitably used for aerosol type hairdressing.

**CONSTITUTION:** The copolymerization of a mixture consisting of 20W60wt% of compound of formula I or II ( $R_1$  and  $R_5$  are H, methyl;  $R_2$  is 1W4C alkylene;  $R_3$  and  $R_4$  are 1W18C alkyl; A is O, NH), 30W70wt% of a compound of formula III ( $R_6$  is  $R_1$ ;  $R_7$  is 1W18C alkyl) and 0W50wt% of other polymerizable monomers is conducted in a hydrophilic solvent. The resulting copolymer is modified with a halogenated acetate sodium or potassium salt and the precipitate formed is removed and, when necessary, the copolymer is treated with an ion-exchange resin to give the objective resin. The resin product has high affinity to hair and good hairdressing performance and can be readily removed by shampooing.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開  
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭55-104209

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>  
 A 61 K 7/11

識別記号 庁内整理番号  
 7432-4C

⑬ 公開 昭和55年(1980)8月9日  
 発明の数 1  
 審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 整髪用樹脂組成物

⑮ 特 願 昭54-12380  
 ⑯ 出 願 昭54(1979)2月6日  
 ⑰ 発明者 葉山和秀  
 四日市市東邦町1番地三菱油化  
 株式会社技術開発研究所内

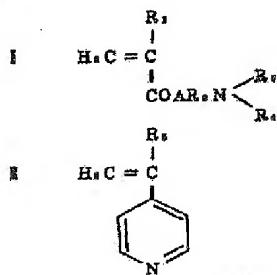
⑱ 発明者 奈良崎幹二  
 四日市市東邦町1番地三菱油化  
 株式会社技術開発研究所内  
 ⑲ 出願人 三菱油化株式会社  
 東京都千代田区丸の内2丁目5  
 番2号  
 ⑳ 代理人 弁理士 古川秀利 外1名

明細書

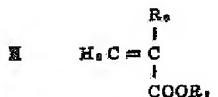
発明の名称 整髪用樹脂組成物

特許請求の範囲

下記の一般式 I 又は II を有する重合性ビニル単量体 20 ~ 60 重量%、下記の一式式 II を有する重合性ビニル単量体 30 ~ 70 重量%、および他の重合性ビニル単量体 0 ~ 50 重量%を親水性溶媒中で共重合させ、そしてハロゲン化鉄のナトリウム塩またはカリウム塩で変性させ、生成する沈殿物を伊通し、必要に応じて更に、イオン交換樹脂で処理してなる共重合体樹脂を含む整髪用樹脂組成物。



- 1 -



(上記式中 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 及び R<sub>4</sub> はそれぞれ水素原子又はメチル基、R<sub>3</sub> は 1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキレン基、R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> は 1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキル基、R<sub>4</sub> は 1 ~ 10 個の炭素原子を有する飽和もしくは不飽和のアルキル基又はシクロアルキル基、A は酸素原子又は NH 基を示す。)

発明の詳細な説明

[1] 発明の背景

本発明は優れた整髪効果を發揮する両性イオンを有する、特にエアゾール化整髪剤として用いるのに適した樹脂組成物に関する。

従来整髪用固着剤としてはノニオン系、アニオン系又はカテオン系の樹脂組成物が用いられている。ノニオン系樹脂としてはポリビニルメチルエーテル、ポリビニルピロリドン等がある

- 2 -

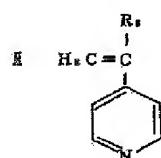
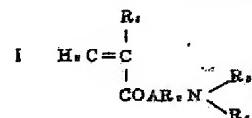
が、ポリビニルピロリドン系樹脂は温度条件の影響を受けやすく、低温時のフィルムは硬くてフレーリング現象を起こしやすいのに対し、高温多湿時には非常に柔軟となつてプロソキング現象を起こし、毛髪が互いに固着してくし入れやブラシングを不可能にする虞れがある。またポリビニルメチルエーテル系においては前記温度による影響がさらに著しい。

アニオン系樹脂としては、ビニルカルボン酸たとえばアクリル酸、メタクリル酸等をイオン性基とする共重合体樹脂があり、現在の整髪用樹脂の主流となつてゐる。このアニオン系樹脂は温度による影響を受けにくく、ノニオン系樹脂よりも良い性能を示しているが、アニオン性であることにより頭髪に対する親和性が弱く、一方整髪効果を増すためにフィルムは硬くなればならないが、これによりフレーリング現象が起る虞れがある。またアニオン性であることにより、カチオン性物質の添加は制限され、洗髪時のリンス剤等による固化現象も懸念される。

- 2 -

物を除去することにより、優れた整髪用（毛髪固定用）樹脂組成物が得られることを見出でて本発明に到達した。

すなわち本発明の整髪用樹脂組成物は、下記の一般式I又はIIを有する重合性ビニル単量体20～60重量%、下記の一式IIIを有する重合性ビニル単量体30～70重量%、および他の重合性ビニル単量体0～50重量%を親水性溶媒中で共重合させ、そしてハロゲン化酢酸のナトリウム塩またはカリウム塩で変性させ、生成する沈殿物を汎過し、必要に応じて更に、イオン交換樹脂で処理してなる共重合体樹脂を含むものである。



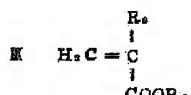
カチオン系樹脂は頭髪に対する親和性は前二者よりも大であるが、ノニオン系樹脂と同様に温度条件による影響を受けやすい。またカチオン性であることにより毒性や皮膚刺激性が懸念され、アニオン系物質の添加が制限され、洗髪時のシャンプー（アニオン系）による固化現象も問題である。

両性イオンを有する樹脂を用いることにより優れた整髪用（毛髪固定用）樹脂組成物が得られることについては、既に本願発明者等が特開昭55-9732号公報で明らかにしているが、この場合にも、共重合体を変性する際に、ハロゲン化酢酸のナトリウム塩又はカリウム塩を用いると、変性時に沈殿を生ずることがあり、この沈殿物のために、フィルムの性状が必ずしも良好ではなく、また整髪剤エタゾール容器が腐食しやすい傾向がある。

## 【I】発明の概要

本発明者は、前記問題点を解決するため種々検討した結果、ハロゲン化酢酸のナトリウム塩またはカリウム塩で変性させる時に生ずる沈

- 4 -



これらの式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>はそれぞれ水素原子又はメチル基、R<sub>4</sub>は1～4個の炭素原子を有するアルキレン基、R<sub>5</sub>およびR<sub>6</sub>はそれぞれ1～18個の炭素原子を有するアルキル基、R<sub>7</sub>は1～18個の炭素原子を有する飽和もしくは不飽和のアルキル基又はシクロアルキル基、ならびにAは酸素原子又はNH基を示す。

本発明によれば、特にエタゾール化整髪剤として用いるに好適な性質を有する樹脂組成物が提供される。すなわち本組成物は水又は親水性有機溶剤に可溶であり、またこれらの溶剤を用いて得られる溶液は一般的の噴射剤に対して良好な溶解性を示す。更に本発明における樹脂は洗髪剤により容易に洗浄除去することができる。

また本発明による整髪用樹脂組成物は、以上のような一般的特長の外に下記のような特長を有する。

- 6 -

- (1) 紫に対する親和性が強く、フィルムに柔軟性があるにもかかわらず盛張効果がすぐれ、フレーリング現象を起こさない。
- (2) 高温多湿下においてもプロトキシング感がない。
- (3) フィルムに吸湿性があるにもかかわらず高温多湿下での盛張効果にすぐれている。また、この吸湿効果により紫に対する耐電防止効果を生じ、ゴミ等の付着が起らりにくい。
- (4) いかなる荷重の物質の添加によつてもショック現象を起こさず、洗剤時のアニオン系又はカチオン系活性剤によつても固化しない。
- (5) 添加剤との相容性にすぐれる。特にアニオン系活性剤、カチオン系活性剤との相容性にすぐれている。
- (6) 毒性や皮膚刺激性が非常に低い。
- (7) 風合がよく、非常に自然な感じがする。
- (8) 盛張剤エアゾール容器の漏洩が起ららない。

【II】発明の具体的説明

1. 複合性ビニル単量体

一般式 I を有する単量体としては、たとえば

— 7 —

量%の割合で用いられる。この単量体の使用量が 3.0 重量%未満の場合には、得られる共重合体の噴射剤に対する溶解性が不充分となる。また共重合体の吸湿性が増大してフィルムがプロトキシング感を呈するようになり、盛張力も劣つてくる。一方 7.0 重量%を超えると共重合体フィルムの水に対する溶解性が減少して洗剤の膜フィルムが生より容易に離脱しない問題が生じる虞れがある。

必须に応じて、得られるフィルムに適度の柔軟性及び湿度の硬度を与えるため、他の複合性ビニル単量体を共重合体組成に加えることが可能である。

この、他の複合性ビニル単量体としては、たとえばアクリロニトリル、ダイアセトンアクリルアミド、アクリルアミド、ステレン、クロルステレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールもしくはポリブロビレングリコールと(メタ)アクリル酸とのエステル、N

特開昭55-104209(3)

ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルエチルメタクリルアミドなどがあげられ、一般式 I を有する単量体としては、たとえば 4-ビニル-1-ビリジンなどをあげられ、全単量体に対して 2.0 ~ 6.0 重量%の割合で用いられる。これらの単量体の使用量が 2.0 重量%未満の場合には得られる共重合体のフィルムは水に難溶で、洗剤の原洗浄が困難となる。一方 8.0 重量%を超えると吸湿性が大となり、得られる共重合体のフィルムはプロトキシング感を呈するようになり、盛張力も劣り噴射剤に対する溶解性も減少する。

一般式 I を有する単量体としては、たとえばステアリル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、アリルメタアクリレート、エチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなどがあげられ、全単量体に対して 2.0 ~ 7.0 重

— 8 —

1-ビニルビロリドンなどをあげられ、0 ~ 5.0 重量%の割合で用いられる。またクロルステレン等を添加することにより、噴射剤に対する溶解性の改良を行なうことができる。すなわちこれらの単量体は共重合体の総合的バランスをとるために必要に応じて用いられる。

上記各単量体はそれぞれ 2 種以上併用することもできる。

2. 製 合

前記各単量体は親水性溶媒中で共重合されるわけであるが、この溶媒としては、たとえば 1 ~ 4 個の炭素原子を有する脂肪族アルコールもしくはこれらの混合物、含水アルコールたとえば 9.5% エチルアルコールなどが用いられる。

重合は通常の溶液重合法、たとえば各単量体を前記溶媒に溶解し、重合開始剤を添加し、窒素気流下に加熱攪拌して重合を行なう。重合開始剤としては、たとえば過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物が好ましい。

— 10 —

### 3. 突 性

前記により得られる共重合体樹脂に、ヘロダング化酢酸塩を添加し、常法により攪拌下に架橋、すなわち両性化反応を行なう。両性化剤のヘロダング化酢酸塩としては、ヘロダング化酢酸のナトリウム塩又はカリウム塩が用いられ、これら塩はたとえばモノクロル酢酸を水酸化ナトリウム、水酸化カリウムの各々单独またはその組合せを用いて親水性溶媒中で中和して得ることができる。また、通常用いられる他の両性化剤を併用してもよい。

また、一般式 I 又は II を有する单量体を複合させる前に予め変性させておくことも可能である。

いずれの場合にも、両性化剤の使用量は理論必要量、すなわち一般式 I 又は II を有する单量体に対してモル、の 7.0 ~ 13.0 % 好ましくは 8.0 ~ 12.0 % の範囲で用いられる。

### 4. 戻 過

前記変性により塩が生成し、溶液中に沈殿物

-11-

両性イオン系であることから、いかなる荷電の物質を添加してもよく、たとえば高級脂肪酸の高级アルコールエスチル、グリセリン、ポリエーテレングリコール等の可塑剤、適宜の香料、抽出剤、着色剤、毛髪栄養剤等の添加により、添加物の変質又は樹脂自体の変質が生じない。一般的ヘア・スプレー組成の一例を示せば下記のとおりである。

重量%	
噴射剤(フロン)	約 6.0
樹脂	2~1.0
エタノール	37~34
助出剤(PBG系化合物)	約 1
香料等	若干

また本発明における両性イオン系樹脂はセツトローション、ヘアーローション、ヘアーリキッド、シャンプー、リジス、ヘアクリーム等にも用いることができる。

### 実施例 1

逐流冷却器、滴下ロート、比重計、窒素洗浄ガ



-13-

特開昭55-104209(4)

が生ずる。この沈殿物は戻過により除去することができる。又遠心分離法等他の通常用いられる方法によつて除去することも可能である。

### 5. イオン交換樹脂処理

前記戻過後の溶液中には、通常 0.1 ~ 1 重量% 程度の塩が含まれる。必要があれば、これを更に、バッチ法又は流通管法にて、イオン交換樹脂で処理することにより、灰分を 0.1 重量% 以下とすることができる。

### 6. 使用形態

本発明の樹脂組成物は整髪剤としてそのまま用いることもできるが、特に 1 ~ 4 個の炭素原子を有する脂肪族アルコール、ジオキサン、メチルエカルケトン、アセトン、メチルセロソルブ、エチルゼロソルブ等の水溶性溶剤に溶解し、噴射剤と共に容器内に加圧封入してエアゾール化整髪剤として用いるのが好ましい。噴射剤としては通常のもの、たとえばフレオン、ブタンガス、ヘロダング化炭化水素、石油系液化ガス等が用いられる。その他添加剤としては、樹脂が

-12-

ラス管及び攪拌装置を取付けた 5 フロフラスコにジメチルアミノエチルメタクリレート 9.0 部、ブチルメタクリレート 7.0 部、ラクリルメタクリレート 4.0 部及びエタノール 20.0 部を入れ、a, a' - アゾビスイソブチロニトリル 1.2 部を加え、窒素置換下 8.0 ℃ で還流加熱して 4 時間反応を行なつた。

次に苛性カリ 3.2 部をエタノール 8.0 部に溶解した溶液に、モノクロロ酢酸 5.0 部をエタノール 30 部に溶解した溶液を加え、中和して得たモノクロロ酢酸カリウム塩エタノール懸濁液を滴下ロートにて、フラスコに滴下した。更に窒素気流下にて、4 時間 8.0 ℃ に保つて両性化反応を行なつた。得られた粘稠懸濁液を加圧戻過機(日本染色機械製)にて沈殿物を戻過した。

戻過液は、粘稠透明溶液であり、灰分は、0.5 重量% であった。

次に再生済みカチオン交換樹脂(ダイヤイオン PK-220、再生後系内をエタノール洗浄したもの) 300 gr を充填したカラムを通して、直

-14-

に再生済アニオン交換樹脂(ダイヤイオンPA-416、再生後系内をエタノール洗浄したもの)300gr充填したカラムを直し処理した。イオン交換樹脂処理後の灰分は0.1重量%以下で、Cl<sup>-</sup>濃度50ppmであつた。

こうして得られた溶液6部にエタノール90部を加えて溶解し、これにトリクロロフルオロメタン120部を加え、密閉容器に充填してヘアーラグカーとした。

このヘアーラグカーを実際に噴霧使用した場合、高温多湿下でもプロツキングは超らず、良好なセフト力を示し、ブラッシングによるフレーキングもなく、自然な風合のセフトができた。又、スズ缶にて45~6ヶ月貯蔵しても、缶の内面の腐食も認められなかつた。

#### 実施例 1

沪過及びイオン交換処理を行なわない以外は、実施例1と全く同様にして得られた樹脂溶液は灰分2%, Cl<sup>-</sup>濃度2000ppmであつた。

この樹脂溶液を実施例1と同様に

—15—

ム塩で変性反応を行い、得られた懸濁液を加圧沪過し、製品を得る。この製品は、セフト剤として良好な性能を示した。

#### 実施例 4

実施例1と同様にして、ジメチルアミノエチルメタクリレート40部、メチルメタクリレート60部、ラウリルメタクリレート100部をエタノール中で共重合し、モノクロロ酢酸カリウム塩で、変性反応を行わせ、得られた懸濁液を加圧沪過し、カチオン交換樹脂、アニオン交換樹脂でイオン交換処理したものは、セフト剤として良好な性能を示した。また、温水でシャンプーを使用して洗淨したら容易に除去できた。

#### 実施例 5

実施例1と同様にして、ジメチルアミノエチルメタクリレート120部、シクロヘキシルメタクリレート30部、ステアリルメタクリレート20部、ブチルメタクリレート30部をエタノール中で共重合し、モノクロロ酢酸カリウム塩で変性し、得られた懸濁液を加圧沪過、イオン交換処理した

として使用した場合、得られるフィルムは透明性、平滑性に欠け、プロツキング現象を起した。

また、スズ缶にて45日で2ヶ月間放置したところ、缶の内面が腐蝕していた。

#### 実施例 2

実施例1と同様にして、ジエチルアミノエチルメタクリレート90部、ブチルメタクリレート70部、ラウリルアクリレート40部をエタノール中で共重合し、モノクロロ酢酸カリウム塩で変性し、得られた懸濁液を加圧沪過し、更に、カチオン交換樹脂及びアニオン交換樹脂でイオン交換したものは、実施例1で得られた製品と同様、高温多湿下でもプロツキングはなく、良好なセフト力を示し、ブラッシングによるフレーキングもなく、自然な風合のセフトが出来た。

#### 実施例 3

実施例1と同様にして、ビニルビリジン90部、ブチルメタクリレート70部、ラウリルメタクリレート40部をエタノール/イソプロパノール3/1混合溶媒中で重合させ、モノクロロ酢酸ナトリウム塩で変性し、得られた懸濁液を加圧沪過、イオン交換処理したものは、セフト剤として良好な結果を示した。

ものは、セフト剤として良好な結果を示した。

#### 比較例 2

実施例1と同様にして、ジメチルアミノエチルメタクリレート20部、メチルメタクリレート60部、ブチルメタクリレート120部をエタノール中で共重合し、モノクロロ酢酸カリウム塩で変性し、得られた懸濁液を加圧沪過、イオン交換処理したものは、フレーキングが多く、シャンプーで洗浄しても除去困難であつた。

#### 比較例 3

実施例1と同様にジメチルアミノエチルメタクリレート140部、2-エチルヘキシルメタクリレート20部、ステアリルメタクリレート40部をエタノール中で共重合し、モノクロロ酢酸カリウム塩で変性し、得られた懸濁液を加圧沪過、イオン交換処理したものは、プロツキング力が微しく、又、この液6部にエタノール90部を加えて溶解し、これにトリクロロフルオロメタン120部を加えたものは、ヨモギポリマーが析出し、安定性が不十分であつた。

—17—

—18—